

УДК 551.510.534

Изменение коэффициента отражения многослойных диэлектрических покрытий при вариации влажности среды

Л.Н. Сеница, А.А. Луговской, В.И. Сердюков, М.Ю. Аршинов*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 15.03.2018 г.

Обнаружено, что коэффициент отражения (R) многослойных диэлектрических зеркал сильно зависит от влажности среды. Этот эффект может приводить как к увеличению, так и к уменьшению R , который определяется изменением показателей преломления (при заполнении водяным паром) слоев материалов, применяемых для образования многослойного зеркала. Увеличение R может достигать 0,9% в среде с влажностью, близкой к точке росы. Рассмотрены изменения коэффициента в средах, содержащих различные изотопы водяного пара $H_2^{16}O$, $H_2^{18}O$ и D_2O . Исследованы зеркала CRDS-спектрометра с $R = 0,9999$, для которых оценена верхняя граница изменения коэффициента отражения от влажности воздуха.

Ключевые слова: вода, коэффициент отражения, диэлектрическое покрытие, нанопоры; water, reflection coefficient, dielectric mirrors, nanopores.

Введение

Многослойные диэлектрические зеркала являются существенным атрибутом современной оптики, спектроскопии и лазерной физики. При использовании диэлектрических зеркал в лазерных технологиях, где применяются интерференционные фильтры и диэлектрические зеркала, очень важно знать, что коэффициент отражения (R) таких зеркал во время измерений не меняется.

Однако некоторые эксперименты [1] указывают на возможное изменение R диэлектрических зеркал лазеров при варьировании внешних условий. Длительные восьмичасовые CRDS-измерения (Cavity Ring Down Spectroscopy) [2] показали, что после первоначального напуска в ячейку 12 торр водяного пара последующее снижение давления в ячейке в течение 6 ч сопровождалось увеличением коэффициента поглощения. Это было интерпретировано как медленное увеличение количества воды, адсорбированной на зеркалах. Измерения континуального поглощения в микроволновой области выявили влияние адсорбции воды на поверхности зеркал и других оптических элементов на базовую линию. Это влияние авторы [3–5] также отнесли к адсорбции на поверхности зеркал. Ранее в [6] мы показали, что коэффициент отражения диэлектрических зеркал, образованных многослойными интерференционными покрытиями, зависит от влажности окружающей среды из-за проникновения водяного пара

внутрь многослойного покрытия. Этот эффект необходимо учитывать в лазерно-спектроскопических технологиях, особенно там, где используются высокие значения коэффициента отражения ($R = 0,9999$), например CRDS (см. [2] и ссылки в ней) и CEAS (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) [7].

Многослойные диэлектрические зеркала фактически являются наноструктурами, обладающими специфическими свойствами при взаимодействии с молекулярными газами [8]. Оптические свойства наноструктур (т.е. поглощение, пропускание и рассеяние) изменяются при введении в них газа, что может вызвать вариации коэффициента отражения зеркал.

Настоящее исследование направлено на изучение влияния изотопов водяного пара на коэффициент отражения многослойных диэлектрических зеркал.

1. Эксперимент

Влияние среды на коэффициент отражения зеркал очень мало, поэтому в эксперименте необходимо измерять вариации $\Delta R/R$, составляющие доли процента. Мы использовали многократное отражение в газовой ячейке с диэлектрическими зеркалами, чтобы обеспечить высокую чувствительность к малым изменениям R . Возможность измерения малых изменений ΔR в таких системах определяется двумя противоборствующими факторами: с одной стороны, увеличение числа отражений ведет к умножению эффекта, а с другой — к уменьшению отношения сигнала к шуму в регистрируемом спектре, что увеличивает погрешность измерений.

* Леонид Никифорович Сеница (sln@iao.ru); Алексей Александрович Луговской (laa@iao.ru); Виктор Иванович Сердюков (serd49@mail.ru); Михаил Юрьевич Аршинов (michael@iao.ru).

Фактор многократности, характеризующий увеличение сигнала вследствие многократного отражения, определяется выражением

$$Fm(N) = \Delta I(N)/\Delta I(1) = NR^{N-1}, \quad (1)$$

где $\Delta I(N)$ – изменение сигнала при N отражениях; $\Delta I(1)$ – изменение сигнала при одном отражении [6].

Существует оптимальное значение числа отражений $N_{opt} = -1/\ln R$ для заданного коэффициента отражения, когда $Fm(N)$ является наивысшим. Если для зеркал с коэффициентом отражения $R = 0,9$ имеет смысл использовать только 10 отражений, при этом $Fm(N) = 3$, то при $R = 0,98$ фактор многократности достигает 18 при $N = 50$. То есть чем выше коэффициент отражения, тем эффективнее применение многократного отражения для обнаружения небольших изменений отражения.

В нашем эксперименте спектры регистрировались с использованием многоходовой кюветы, которая была подсоединена к Фурье-спектрометру Bruker IFS 125M. Конструкция многоходовой вертикальной поглощающей кюветы (длиной 60 см и объемом 22 л) основана на трехзеркальной конфигурации Уайта, улучшенной Бернштейном и Герцбергом [9]. Подробное описание кюветы приведено в [10]. Измерения давления выполнялись датчиком давления AIR-20M с измерительным диапазоном 0–100 кПа и погрешностью порядка 0,1%. Температура в измерительной комнате 75 м³ была стабилизирована кондиционером Midea MSE-24HR с погрешностью менее 1 К, что позволяет проводить длительные (до нескольких суток) измерения спектра. Экспериментальное определение суммарной погрешности измерения интенсивности излучения

в спектрометре проводилось путем записи отдельных контуров линий поглощения молекулярных газов. Погрешность измерения не превышала 0,3%.

В качестве отражающих покрытий использовались широкополосные серебряные зеркала с защитными слоями SiO₂ и Al₂O₃ ($R = 0,97$), а также многослойные диэлектрические зеркала, изготовленные в Институте лазерной физики СО РАН путем послойного катодного напыления диоксида кремния и оксида циркония с различными показателями преломления. Функция отражения многослойных диэлектрических зеркал имеет плоскую вершину шириной 3400 см⁻¹ и $R = 0,98$.

Все эксперименты проводились со светодиодом CREE XPE ROY ($\lambda_{max} = 450$ нм) в качестве источника излучения из-за его высокой яркости в диапазоне 21700–24000 см⁻¹. Светодиод мощностью 1,5 Вт запитывался от блока питания GPR-30600, который обеспечивал стабильность напряжения $\pm 0,1$ мВ и нестабильность тока менее 4 мА. Измерения начинались через час после подачи напряжения, после естественной стабилизации температуры светодиода. Ширина полосы излучения светодиода на половине максимума составляет 800 см⁻¹, ее максимум сдвинут на 1000 см⁻¹ в низкочастотный диапазон относительно центра функции отражения зеркала (рис. 1, а). Таким образом, высокочастотная часть полосы излучения светодиода лежит в области максимума функции отражения зеркал, а низкочастотная – на низкочастотном крыле. В используемой ячейке с числом отражений $N = 39$ фактор многократного отражения достигает $Fm(N) = 18$ для диэлектрических зеркал и $Fm(N) = 12$ для серебряных зеркал.

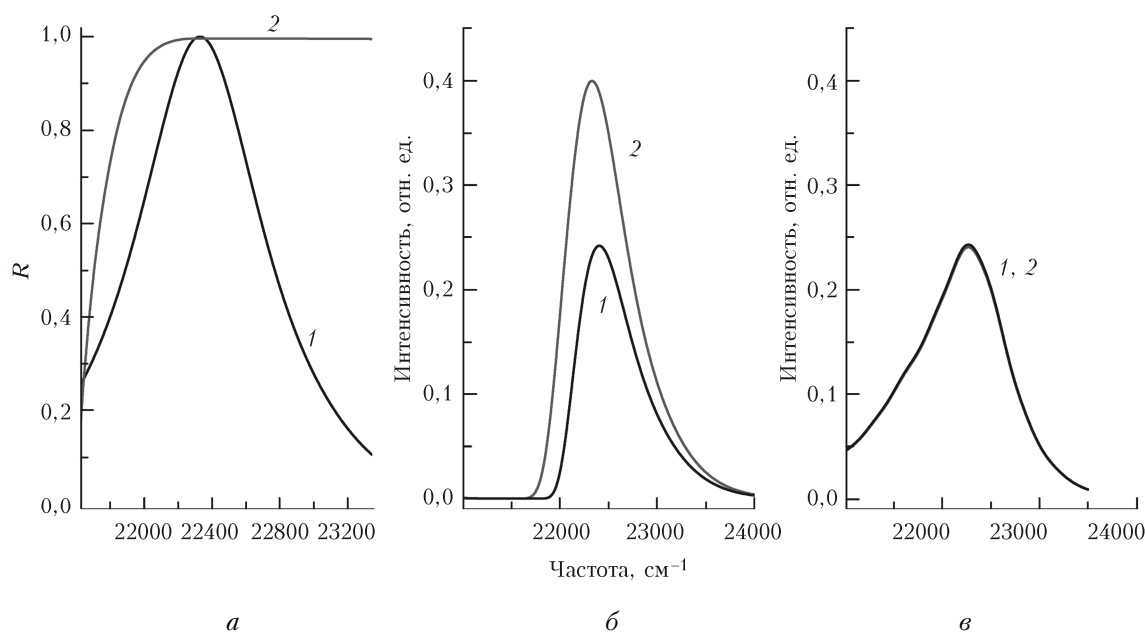


Рис. 1. Функции излучения светодиода (1) и отражения зеркал (2) (а); интенсивность излучения светодиода, прошедшего пустую кювету (1) и кювету с водяным паром (2) при использовании многослойных диэлектрических зеркал (б) и металлических зеркал (в)

Благодаря применению светодиода и правильному подбору $Fm(N)$ нами было достигнуто высокое отношение сигнала к шуму ($S/N = 12000$). Регистрация проводилась со спектральным разрешением 2 см^{-1} . Нестабильность интенсивности излучения при длительной записи (8–12 ч) не превышала 1,5–2%. При факторе многократности 18, который реализуется в наших измерениях, согласно формуле (1) из [6] обеспечивается погрешность измерения коэффициента отражения $\Delta R/R$ менее 0,2% в кювете с использованием диэлектрических зеркал. Более детальное описание эксперимента можно найти в работе [6].

2. Результаты

2.1. Статические измерения

Напуск водяного пара в многоходовую кювету с интерференционными зеркалами показал, что параметры излучения (интенсивность сигнала, ширина и положение максимума полосы), прошедшего кювету, сильно зависят от наличия либо отсутствия в кювете поглощающей среды (рис. 1, б). После напуска 23-мбар паров H_2O интенсивность излучения в максимуме излучения светодиода увеличивалась в 1,5 раза, а полоса излучения расширялась на 200 см^{-1} в низкочастотную область по сравнению с вакуумизированной кюветой. Это означает, что коэффициент отражательной способности зеркала изменился примерно на 1% при заполнении водяным паром. Из рис. 1 видно, что пропускание многопроходной кюветы с диэлектрическими зеркалами возрастает во всей спектральной области независимо от того, совпадает ли излучение светодиода с плоским участком спектрального отражения зеркала или лежит на склоне его спектральной зависимости. В случае напуска в кювету сухого воздуха аналогичный эффект не наблюдается, а изменения интенсивности сигнала при заполнении газа до 1 атм не превышают 1%.

В исследуемой области спектра расположена полоса H_2O с центром 23400 см^{-1} [11]. При заполнении кюветы водяным паром под давлением 23 мбар максимальное поглощение, вызванное структурой колебательно-вращательных линий, записанное с разрешением 2 см^{-1} , составляет $5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$. Водяной пар характеризуется также континуальным поглощением, которое в этой области не превышает $3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ [2, 12, 13]. Оба этих фактора приводят к изменению интенсивности излучения, прошедшего через кювету, которое не превышает 0,1%, что лежит в пределах погрешности эксперимента.

При напуске водяного пара в кювету с металлическими зеркалами было обнаружено, что параметры излучения после многопроходной поглощающей кюветы не изменяются (рис. 1, в). После напуска 23-мбар H_2O изменения интенсивности

излучения в максимуме излучения светодиода не превышали 1,5%.

Таким образом, эффект изменения отражательной способности при напуске в кювету водяного пара наблюдается только тогда, когда используются зеркала с многослойными диэлектрическими покрытиями и происходит проникновение H_2O в пористые слои покрытия.

2.2. Динамические измерения

Для исследования динамики адсорбции спектр излучения регистрировался с временным разрешением 20 мин после напуска в кювету водяного пара под давлением 1, 5, 10 и 23 мбар. Давление в ячейке оставалось стабильным после каждого заполнения в пределах погрешности датчика давления. Изменение спектра излучения (максимальная частота и интенсивность (ΔI)) происходило по экспоненциальному закону с постоянной времени на первом этапе $\tau = 10 \text{ ч}$. Затем амплитуда сигнала становилась стабильной (рис. 2). После стабилизации сигнала кювета заполнялась дополнительным количеством H_2O .

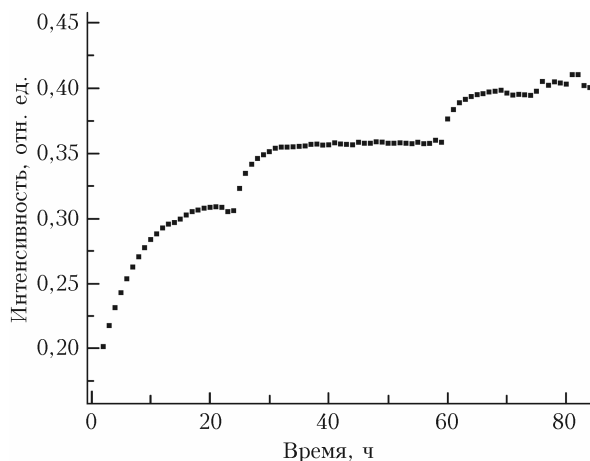


Рис. 2. Временная зависимость интенсивности излучения светодиода (в максимуме), прошедшего кювету, при последовательном увеличении давления водяного пара в кювете

Когда в кювету напускается порция водяного пара, изменение сигнала происходит аналогичным образом: сначала увеличивается интенсивность, а затем амплитуда сигнала стабилизируется. При подаче дополнительной порции водяного пара постоянная времени уменьшается.

Интенсивность сигнала для разных значений давления H_2O в кювете показана на рис. 3. Зависимость установившейся интенсивности излучения светодиода, прошедшего кювету при напуске очередной порции водяного пара, представляет собой фактически изотерму адсорбции. Согласно классификации IUPAC ее вид говорит о микропористости объекта [14].

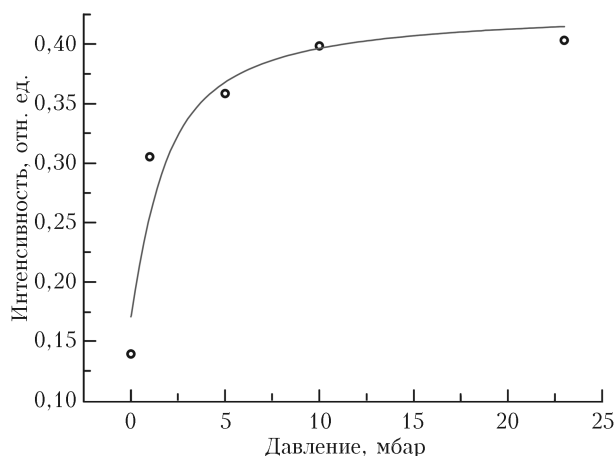


Рис. 3. Зависимость интенсивности излучения светодиода (после стабилизации сигнала) от давления водяного пара

Откачка водяного пара из кюветы вызывает обратное изменение сигнала. Постоянная времени при откачке с начальным давлением водяного пара 23 мбар равна 3 ч. Зарегистрированные константы близки к тем, которые были получены для откачки воды из образцов SiO_2 , имеющих нанопористую структуру [15].

2.3. Изменение коэффициента отражения зеркал для изотопов воды

Физические свойства D_2O сильно отличаются от свойств основной изотопической модификации H_2O [16, 17], поэтому изменение отражения многослойных диэлектрических зеркал было исследовано для различных изотопов воды: H_2^{16}O , H_2^{18}O и D_2O . На рис. 4 приведена временная зависимость интенсивности излучения светодиода, прошедшего кювету, при напуске и откачке различных изотопов водяного пара.

Временное поведение D_2O при адсорбции резко отличается от адсорбции H_2^{16}O (рис. 4, а).

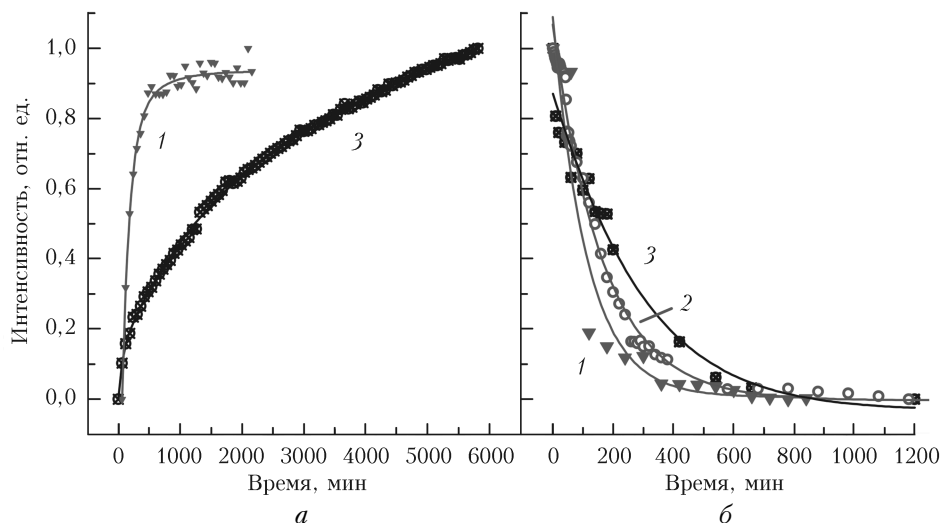


Рис. 4. Временная зависимость интенсивности излучения светодиода, прошедшего кювету, при напуске (а) и откачке (б) водяного пара H_2^{16}O (1), H_2^{18}O (2) и D_2O (3)

Адсорбция молекул D_2O происходит значительно медленнее. Если напуск в кювету 23-мбар H_2^{16}O вызывает изменение интенсивности прошедшего кювету излучения за 600 мин, то при том же давлении D_2O изменение интенсивности происходит в течение 6000 мин. Отличаются также и процессы десорбции (рис. 4, б), а постоянные времени десорбции составляют 113; 167 и 221 мин для H_2^{16}O , H_2^{18}O и D_2O соответственно. Это говорит о том, что для удаления более тяжелых молекул из многослойных покрытий требуется больше времени на вакуумизацию.

3. Обсуждение

Свойства многослойных диэлектрических покрытий с высоким коэффициентом отражения основаны на многоволновой интерференции (см., например, [18] и ссылки в ней). Для формирования диэлектрического многослойного покрытия на подложку попеременно наносят материалы с высоким и низким показателями преломления толщиной в четверть длины волны. Ширина кривой отражения и пиковое значение отражательной способности такого отражателя зависят от отношения показателей преломления этих двух материалов: n_1/n_2 . Проникновение небольшого количества водяного пара внутрь слоев меняет это отношение. Изменение показателя преломления приводит к перераспределению максимумов отражения и, следовательно, влияет на R и частотный сдвиг функции отражения зеркала. Поэтому изменения R могут быть положительными на одном крыле функции отражения зеркала и отрицательными — на другом.

Рассматривая отношение интенсивности $I(\text{H}_2\text{O})$ луча, прошедшего кювету, заполненную водяным паром при давлении $P = 23$ мбар, к интенсивности $I(0)$ излучения, прошедшего через пустую ячейку, в зависимости от частоты можно выделить область $\nu > 22700 \text{ см}^{-1}$ с постоянным значением $I(\text{H}_2\text{O})/I(0) = 1,5$ и область $\nu < 22700 \text{ см}^{-1}$, в которой

наблюдается резкое увеличение $I(\text{H}_2\text{O})/I(0)$ в направлении низкочастотной границы излучения светодиода. Первая область связана с изменением отражения на постоянном плато функции отражения зеркала. Изменение R на плоской части кривой, учитывая уравнение (1), составило $\Delta R/R = 0,9\%$.

Небольшое изменение R зеркал сопровождалось сдвигом полосы отражения в низкочастотную область, что привело к значительному изменению интенсивности отраженного излучения на крыле полосы отражения. Этот сдвиг наблюдается на рис. 1, б на низких частотах, где из-за расширения площади функции отражения отношение $I(\text{H}_2\text{O})/I(0)$ резко возрастает и стремится к бесконечности на частотах, где начальная интенсивность $I(0)$ была пренебрежимо мала.

Показатели преломления газа мало отличаются друг от друга. Показатель преломления водяного пара, диоксида углерода и азота равны 1,000252; 1,00045 и 1,000297 соответственно.

Таким образом, флуктуации функции отражения невелики, когда сухой газ проникает в пористые слои. Ситуация полностью изменяется в случае заполнения кюветы водяным паром или влажным газом. В работе [19] было показано, что во время заполнения нанопор водяным паром вода содержится в порах в трех состояниях: мономер, димер и пристеночная вода. Если вода в газовой фазе (мономер или димер) имеет низкий показатель преломления ($n = 1,00252$), то жидкая и пристеночная вода характеризуются высоким показателем преломления ($n = 1,333$). Так, образование пристеночной воды в порах сильно влияет на значение показателя преломления слоев при заполнении их водяным паром.

Влажность исследуемого газа по-разному влияет на R в зависимости от методики изготовления многослойного покрытия (например, вакуумное термическое, реактивное, катодное напыления и др.), поскольку покрытия будут иметь разную пористую структуру и степень проникновения молекул воды в слои будет разной.

4. Изменение коэффициента отражения зеркал, используемых в CRDS, при напуске воды

Изменение коэффициента отражения зеркал может приводить к большим ошибкам в измерениях, выполненных с использованием высокочувствительных спектроскопических методов, таких как CRDS. В методе CRDS поглощение исследуемого газа рассчитывается из времени затухания излучения τ в высокодобротном резонаторе, образованном зеркалами с высокой отражательной способностью ($R = 0,99999$). Как известно, τ определяется выражением

$$\tau = \frac{l_{\text{cav}}}{c(1 - R + L)}, \quad (2)$$

где l_{cav} — длина резонатора; c — скорость света; $T = 1 - R$ — пропускание зеркал; L — потери на

поглощение исследуемого газа [2]. Из выражения (2) видно, что R и L — аддитивные величины, которые невозможно разделить без привлечения дополнительной информации. В случае зеркал с высокой отражательной способностью неконтролируемое изменение R может привести к значительным ошибкам в измерении времени затухания $\tau(\nu)$ в методе CRDS. Более того, чем выше коэффициент отражения зеркала, тем больше погрешность. Погрешность измерения времени затухания $(\Delta\tau/\tau)/(\Delta R/R)$ достигает 10^6 при $R = 0,999$ для $L = 0,01$.

Ранее при использовании газоанализаторов Picarro было отмечено [20], что концентрации CO_2 и CH_4 , измеренные методом CRDS во влажном воздухе, отличаются от концентраций, измеренных в сухом воздухе. Измерения влажного газового образца дают значительную погрешность, возрастающую практически линейно с концентрацией водяного пара и достигающую 25 ppm для CO_2 и 0,095 ppm для CH_4 при влажности в 4%.

Отношение концентрации измеряемой компоненты во влажном воздухе к концентрации в сухом ($X_{\text{wet}}/X_{\text{dry}}$) достигло величины 0,94 для CO_2 и 0,95 для CH_4 при влажности в 4%, что было аппроксимировано полиномиальной зависимостью

$$\frac{X_{\text{wet}}}{X_{\text{dry}}} = 1 - a[\text{H}_2\text{O}]_{\text{CRDS}} - b[\text{H}_2\text{O}]_{\text{CRDS}}^2,$$

где $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{CRDS}}$ — концентрация водяного пара, измеренная параллельно с концентрациями CO_2 и CH_4 . Здесь линейный член для CO_2 равен $a = 1,207$ ($\text{H}_2\text{O}\%$), а для CH_4 составляет $a = 0,999$ ($\text{H}_2\text{O}\%$).

Авторы работы [20] относят такую ошибку за счет процессов уширения линии R14 измеряемого газа водяным паром. В [21] представлены расчеты уширения линий CO_2 водой. Для линий R12, R14, R16 они составляют 0,1296; 0,1326 и 0,1356 $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ соответственно. Авторы [21] отмечают хорошее согласие данных расчетов с экспериментально измеренными уширениями линий в [22], где погрешность измерения полуширины линий не превышает 0,007 $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ в диапазоне температур 416–805 K при давлениях до 0,6 атм.

Коэффициенты уширения линии углекислого газа 6238,77 cm^{-1} (R14), используемой в газоанализаторе, за счет давления воздуха и давления H_2O составляют 0,0766 $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ [11] и 0,1326 $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ [21] соответственно. Лоренцева полуширина для CO_2 в воздухе влажностью 4% определяется выражением

$$\gamma_L = \sqrt{(\gamma_L^{\text{CO}_2 - \text{air}} \cdot 96\%)^2 + (\gamma_L^{\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}} \cdot 4\%)^2} = 0,074 \text{ cm}^{-1},$$

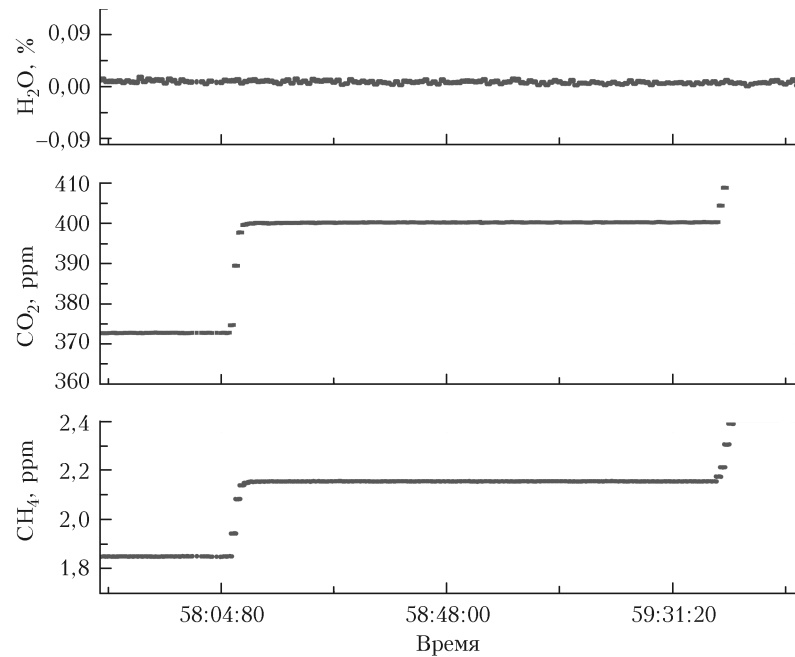
что даже с учетом экспериментальной неопределенности в работе [22] отличается от $\gamma_L^{\text{CO}_2 - \text{air}}$ примерно на 3%.

Таким образом, уширение CO_2 хотя и приводит к уменьшению сигнала Picarro, но не объясняет полностью наблюдаемое отличие в измерениях WS (Wavelength-Scanned)-CRDS-методом, составляющее 6%.

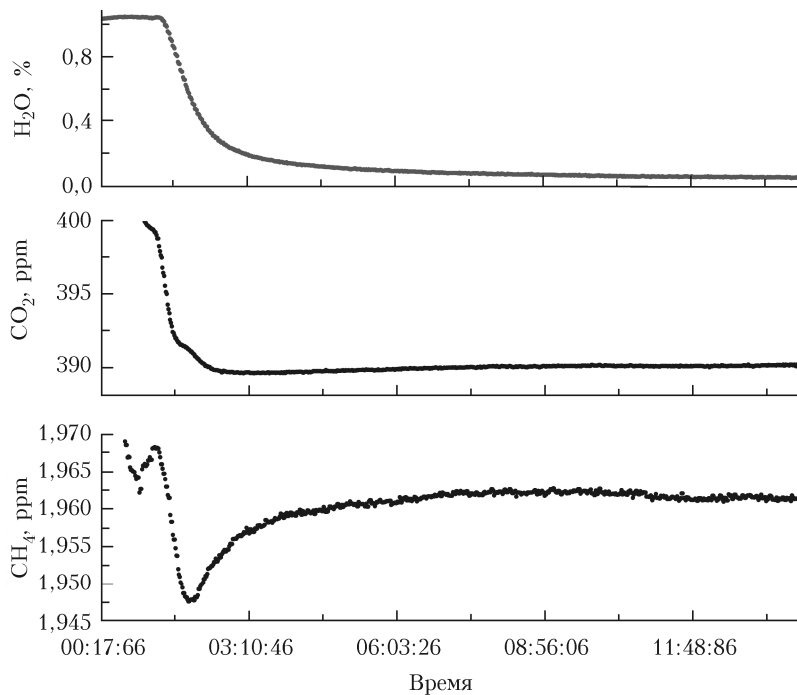
Для отнесения оставшегося расхождение в 3% мы провели исследование поведения сигналов серийных приборов фирмы Picarro, основанных на WS-CRDS-методе, в котором измерения производятся при настройке линии излучения лазера на центр линии поглощения измеряемого газа. Учитывая динамический характер зависимости R от влажности, измерения были проведены в моменты изменения концентрации газа при переключении с одной смеси на другую.

На рис. 5 приведены влажность, а также содержание CO_2 и CH_4 в атмосферном воздухе и в эталонных образцах, измеренные анализатором Picarro при скорости прокачки 0,05 л/мин и частоте 3 Гц. При смене стандартных смесей с нулевой влажностью (рис. 5, а) происходит практически мгновенное изменение сигнала в соответствии с изменениями концентраций CO_2 и CH_4 (за 2 с).

При различных значениях влажности газа картины переходного процесса отличаются. На рис. 5, б



a



б

Рис. 5. Сигнал измерителя Picarro для H_2O , CO_2 и CH_4 при смене стандартных смесей

приведен участок, соответствующий переходу от атмосферных измерений к измерениям стандартной осушенной смеси. Влажность монотонно уменьшается на 1% в течение 9 мин после замещения атмосферного воздуха стандартной смесью в прокачиваемой кювете, что может быть связано с десорбцией молекул из покрытий. Сигнал, описывающий концентрацию CO_2 , устанавливается не за 2 с, что наблюдалось для осушенных смесей, а за 300 с. Кроме того, происходят колебания сигнала в процессе стабилизации. Аналогичная динамика сигнала отмечена и для CH_4 : сигнал испытывает колебания в положительную и отрицательную стороны, затем также стабилизируется в течение 300 с.

Таким образом, изменения сигнала WS-CRDS-анализатора, выполненные при смене газа, сильно отличаются для сухого и влажного образцов. Это отличие, во-первых, проявляется в существенном затягивании переходного периода между соседними образцами, а во-вторых, вызывает дополнительные всплески сигнала. Такое поведение указывает на динамические процессы, происходящие в кювете, которые, как мы считаем, частично вызваны проникновением молекул воды в пористую структуру покрытия зеркал. Кроме того, процессы уширения измерительной линии не объясняют колебания сигнала в переходный период. Такое поведение может быть связано с последовательным проникновением паров воды в слои диэлектрического покрытия и изменением отношения их показателей преломления. При этом постоянная времени десорбции сильно отличается от постоянной времени в зеркалах, изготовленных методом катодного напыления, что указывает на различную пористость покрытий и может быть связано с проникновением воды только в верхние слои диэлектрического покрытия.

Считая проникновение молекул воды в структуру диэлектрического покрытия причиной возникновения разницы в измерениях концентрации влажного и сухого газа CRDS-методом в 3%, можно оценить величину ΔR , возникающую на данных зеркалах. В анализаторе Picargo для измерения концентрации углекислого газа используется линия CO_2 с центром $6238,77 \text{ см}^{-1}$ и интенсивностью $1,7 \cdot 10^{-23} \text{ см}^{-1}/\text{мол}$. Изменение концентрации CO_2 на 12 ppm приведет к изменению поглощения в резонаторе на величину $\Delta L = 6 \cdot 10^{-6}$. Поскольку поглощение L и отражение зеркал R в методе CRDS являются аддитивными величинами, это дает верхнюю границу изменения $\Delta R = 6 \cdot 10^{-6}$ при варьировании концентрации воды от 0 до 4%. Эта величина почти на четыре порядка меньше изменения R для зеркал, изготовленных катодным напылением, что говорит о более высокой плотности покрытия зеркал, используемых в WS-CRDS-методе.

Заключение

Водяной пар оказывает значительное влияние на коэффициент отражения R многослойных диэлектрических зеркал. Он может приводить как к уве-

личению, так и к уменьшению R , который определяется изменением показателей преломления (при заполнении водяным паром) слоев материалов, применяемых для образования многослойного зеркала. Увеличение R зеркала в нашем эксперименте достигает 0,9% при заполнении кюветы 23-мбар водяного пара.

Влажность исследуемого газа сильно зависит от типа многослойного покрытия, поскольку разные покрытия имеют разные пористую структуру и степень проникновения молекул воды. Результаты исследования показали, что при вариации влажности изменения R диэлектрических зеркал с различным способом напыления могут отличаться, по крайней мере, на три порядка.

Изменение коэффициента отражения многослойных диэлектрических зеркал может привести к серьезным ошибкам в измерениях, выполненных с применением высокочувствительных спектроскопических методов, использующих высококачественные резонаторы с коэффициентом отражения зеркала выше 0,9999, например CRDS и CEAS, особенно при измерениях широкополосного поглощения. Поэтому контроль стабильности R очень важен при проведении измерений непрерывного поглощения с использованием CRDS.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-43-700492, 16-02-00802). Измерения проводились на оборудовании, входящем в состав ЦКП «Атмосфера».

1. *Годлевский А.П.* Лазерные методы определения параметров атмосферы на основе внутррезонаторного поглощения и оптического пробоя // Дис. ... канд. физ.-матем. наук. Томск: ТГУ, 1981.
2. *Mondelain D., Aradj A., Kassi S., Campargue A.* The water vapour self-continuum by CRDS at room temperature in the 1.6 μm transparency window // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 381–391.
3. *Tretyakov M.Yu., Krupnov A.F., Koshelev M.A., Makarov D.S., Serov E.A., Parshin V.V.* Resonator spectrometer for precise broadband investigations of atmospheric absorption in discrete lines and water vapor related continuum in millimeter wave range // Rev. Sci. Instrum. 2009. V. 80. P. 093106.
4. *Koshelev M.A., Serov E.A., Parshin V.V., Tretyakov M.Yu.* Millimeter wave continuum absorption in moist nitrogen at temperatures 261–328 K // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011. V. 112. P. 2704–2712.
5. *Mondelain D., Manigand S., Kassi S., Campargue A.* Temperature dependence of the water vapor self-continuum by cavity ring-down spectroscopy in the 1.6 μm transparency window // J. Geophys. Res.: Atmos. 2014. V. 119. P. 5625–5639.
6. *Serdjukov V.I., Sinitsa L.N., Lugovskoi A.A.* Influence of gas humidity on the reflection coefficient of multilayer dielectric mirrors // Appl. Opt. 2016. V. 55, N 17. P. 4763.
7. *Engeln R., Berden G., Peeters R., and Meijer G.* Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy // Rev. Sci. Instrum. 1998. V. 69. P. 3763–3769.
8. *Vander Auwera J., Ngo N.H., El Hamzaoui H., Capoen B., Bouazaoui M., Ausset P., Boulet C., Hart-*

- mann J.-M.* Infrared absorption by molecular gases as a probe of nanoporous silica xerogel and molecule-surface collisions: Low-pressure results // *Phys. Rev. A.* 2013. V. 88. P. 042506.
9. *Bernstein H.J., Herzberg G.* Rotation vibration spectra of diatomic and simple polyatomic molecules with long absorbing paths. I. The spectrum of fluoroform (CHF₃) from 2.4 μ to 0.7 μ // *J. Chem. Phys.* 1948. V. 16. P. 30–39.
 10. *Serdyukov V.I., Sinitsa L.N., Vasil'chenko S.S., Voronin B.A.* High-sensitive Fourier-transform spectroscopy with short-base multipass absorption cells // *Atmos. Ocean. Opt.* 2013. V. 26. P. 329–336.
 11. *Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Chris Benner D., Bernath P.F., Birk M., Bizzocchi L., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Chance K., Cohen E.A., Coudert L.H., Devi V.M., Drouin B.J., Fayt A., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Hill C., Hodges J.T., Jacquemart D., Jolly A., Lamouroux J., Le Roy R.J., Li G., Long D.A., Lyulin O.M., Mackie C.J., Massie S.T., Mikhailenko S., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Polovtseva E.R., Richard C., Smith M.A.H., Starikova E., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toon G.C., Tyuterev V.I., Wagner G.* The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 130. P. 4–50.
 12. *Ptashnik I.V., Shine K.P., Viganin A.A.* Water vapour selfcontinuum and water dimers: 1. Analysis of recent work // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112. P. 1286–1303.
 13. *Ptashnik I.V., Petrova T.M., Ponomarev Y.N., Solodov A.A., Solodov A.M., Shine K.P.* Near-infrared water vapour self-continuum at close to room temperature // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 120. P. 23–35.
 14. *Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.* Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications. London: Academic Press, 1999. 467 p.
 15. *Sinitsa L.N., Lugovskoy A.A.* Dynamic registration of the absorption spectrum of water in the SiO₂ nanopores in high frequency range // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133. P. 204506 (1–5).
 16. *Кушнбаум И.* Тяжелая вода. Физические свойства и методы анализа. М.: 1953. 488 с.
 17. *Шатенштейн А.И.* Изотопный анализ воды. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 265 с.
 18. *Demtröder W., Laser Spectroscopy: Experimental Techniques*, 4th ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. 797 p.
 19. *Sinitsa L.N., Serdyukov V.I., Danilyuk A.F., Lugovskoi A.A.* Observation of water dimers in nanopores of silicon aerogel // *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* 2015. V. 102. P. 32–35.
 20. *Nara H., Tanimoto H., Tohjima Y., Mukai H., Nojiri Y., Katsumata K., Rella C.W.* Effect of air composition (N₂, O₂, Ar, and H₂O) on CO₂ and CH₄ measurement by wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy: Calibration and measurement strategy // *Atmos. Meas. Tech.* 2012. V. 5. P. 2689–2701.
 21. *Rosenmann L., Hartmann J.M., Perrin M.Y., Taine J.* Accurate calculated tabulations of IR and Raman CO₂ line broadening by CO₂, H₂O, N₂, O₂ in the 300–2400-K temperature range // *Appl. Opt.* 1988. V. 27, N 18. P. 3902–3907.
 22. *Rosenmann L., Perrin M.Y., Hartmann J.M., Taine J.* Diode-laser measurements and calculations of CO₂-line-broadening by H₂O from 416 to 805 K and by N₂ from 296 to 803 K // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1988. V. 40, N 5. P. 569–516.

L.N. Sinitsa, A.A. Lugovskoi, V.I. Serdyukov, M.Yu. Arshinov. Changes in the multilayer dielectric coating reflection coefficient change under variations in the medium humidity.

It was found that the reflection coefficient of multilayer dielectric mirrors strongly depends on the medium (gas sample) humidity. This effect can lead to both an increase and a decrease in the reflection coefficient, which is determined by the change in the dielectric layer refractive indices (when filled with water vapor). The mirror reflection coefficient can increase up to 0.9% in a gas with a humidity close to the dew point. Changes in the reflection coefficient of a mirror in gas media containing different isotopes of water vapor H₂¹⁶O, H₂¹⁸O, and D₂O are studied. Mirrors of the CRDS spectrometers with a reflection coefficient $R = 0.9999$ were studied and the upper bound of the effect was estimated.